

Corres. to USP 4,025,154

①日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52—110592

⑤Int. Cl.²
G 09 F 13/16

識別記号

⑥日本分類
101 E 01

庁内整理番号
7013—54

④公開 昭和52年(1977)9月16日

発明の数 1
審査請求 有

(全 13 頁)

④改良されたセル状逆反射性シーティング

トポール・メープルウッド・ハ
ドソン・ロード2501番

②特 願 昭52—16008

⑦出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド

②出 願 昭52(1977)2月16日

・マニユファクチュアリング・
コンパニー

優先権主張 ③1976年2月17日③アメリカ国
③658284

アメリカ合衆国ミネソタ州セン
トポール・メープルウッド・ハ
ドソン・ロード2501番

⑦発 明 者 ジョセフ・マイクル・マツクグ
ラス

アメリカ合衆国ミネソタ州セン

④代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

明 細 書

1 発明の名称

改良されたセル状逆反射性シーティング

2 特許請求の範囲

- (1) (i) 表面の片面一面に排列された逆反射性要素の層を有する基体シート、
(ii) 逆反射性要素の層から間隔を保つた関係で排列された被覆シート、及び
(iii) 該被覆シートと基体シートとの間に広がり、且つ2枚のシートを互いに接着させ、且つ内部に逆反射性要素が溶接密閉されている複数のセルを形成するように、結合と該被覆シート及び基体シートの少なくとも1つとの間の接触点で加熱成形させた結合剤物質から成る狭い交差した結合の網目組織、

から成っており、結合剤物質は、前もつて該シートに横着させておいた物質の固形物層を硬化させる場合に少なくとも1枚のシートに対して強い接着力を示す物質から選定することを特徴とし、且つ更に結合剤物質は加熱成形させた後にその場で

硬化させ、それによつて結合が該シートに対して強い結合強さを有することを特徴とする逆反射性シーティング。

(2) 結合剤物質の硬化が5分以下の間適用された放射線に基因する上記第(1)項に記載のシーティング。

(3) 結合剤物質の硬化が電子線で誘発される上記第(1)又は(2)項に記載のシーティング。

(4) 硬化結合剤物質がアクリル性基質成分から成る上記第(1)ないし(3)項のいずれかの項に記載のシーティング。

(5) 被覆シートもアクリル性基質成分から成る上記第(4)項に記載のシーティング。

(6) 逆反射性要素が透明な微小球から成る上記第(1)ないし(5)項のいずれかの項に記載のシーティング。

(7) 逆反射性要素が立方体すみの逆反射性要素から成る前記第(1)ないし(5)項のいずれかの項に記載のシーティング。

(8) 結合で束縛された被覆フィルムのお面は立万

体すみの逆反射性要素を与えるように配置され、且つ基体シートの表面一面に排列された逆反射性要素の層が透明な微小球から成る前記第(1)ないし(5)項のいずれかの項に記載の逆反射性シーティング。

3. 発明の詳細な説明

本発明はまず第一に米国特許第3,190,178号明細書において教示されたようなフィルム被覆された露出レンズ逆反射性シーティングの技術の進歩である。ガラス微小球製のどんな公知の逆反射性シーティングの中でも最も明るい逆反射を示すこのようなシーティングは

- (1) 透明な微小球の密集な単一層が一部は埋められ、一部は露出されている、微小球の埋められた表面の下にある鏡のような反射性金属層を有する基体シート、
- (2) 微小球の層の上に間隔を保つた関係で排列された透明な被覆フィルム、及び
- (3) 基体シートと被覆フィルムとを互いに接層させ、且つ基体シートと被覆フィルムとの間の

球の露出面を覆うことができ、その結果微小球はさもなければするように微小球の背面の鏡のような反射層上に光線を集ませなくなり、逆反射が非常に低下される。フィルム被覆された露出レンズ逆反射性シーティングの有用性は、結合により大きな耐久性を与える何らかの方法が見い出されれば非常に拡大されるに違いない。

被覆フィルムと基体シートとの間の改良された結合強さから利益を受けることのできるもう一つの溶接密閉されたセル状反射性シーティングは、いわゆる「立方体すみ(Cube-Corner)」のシーティングである。立方体すみシーティングの若干の種類は、シーティングの前面としての働きをする平坦な前方表面、及び立方体すみ要素で構成された後方表面を有する清澄な透明な基体シートを包含する。立方体すみ要素に対して空気界面を維持し、且つ又シーティングを基体に結合するための平坦な後方表面を与えるためにはシーティングの後方に被覆フィルムが必要である。上記のような結合の網目組織は基体シートに対して被覆フイ

ルムを保持するのにも有用になるかも知れないが、再びこれらの結合は過去に入手することのできたものよりももつと耐久力のある溶接密閉を与えるべきである。

から成っている。この「露出レンズ(exposed-lens)」構造(すなわち空気界面を有する微小深を有する)はこのようなシーティングによつて示される明るい逆反射の原因になつている。

このようなシーティングに対する特別の要求は被覆フィルムと基体シートとの間の耐久力のある結合を得ることである。現存する工学的なシーティングでの結合は主として2種類の崩壊、

- (1) 反射性シーティングを交通信号素材のような基質基体に適用するのに使用される熱及び圧力に起因する崩壊、及び
- (2) 極度の温度循環、雨、雪、氷及び他の形態の沈積又は湿気を包含する戸外の風化及び日光に起因する崩壊、

を受けやすかつた。結合が破壊すれば湿気は微小

ルムを保持するのにも有用になるかも知れないが、再びこれらの結合は過去に入手することのできたものよりももつと耐久力のある溶接密閉を与えるべきである。

要するに本発明の逆反射性シーティングは、最初加熱成形されて被覆フィルム及び基体シートの間で密閉接触するが、結合に対する物質の適当な選択によつて、又加熱成形操作後その場でのその物質の硬化によつて、結合とそれが加熱成形されるシートとの間に非常に強大な密着を行う網目組織を取り入れている。

結合は米国特許第3,190,178号明細書に記載された方法によつて、すなわち結合剤物質を基体シートから移動して被覆フィルム(「露出レンズ」の種類)と接触させるか、あるいは被覆フィルムから移動して基体シート(立方体すみの種類)と接触させるかのどちらかによつて最初に形成させるのが好ましい。移動させる前には結合剤物質は一般に管理できる仕方で加熱成形させて溶接密閉を形成することのできる室温固形物であ

る。熱及び圧力を施される領域では、結合剤物質は流動して表面（すなわち被覆フィルム又は基体シート）と接触してこれに圧搾され、次に熱及び圧力が取り除かれてから自立形態にもどる。

（「加熱成形（thermoforming）」）では物質を流動させて基体と良好な接触をさせる、すなわち基体を「ぬらし（wet）」、且つ次に熱及び圧力の除去された後も形成された形状を保持するように物質に熱及び通常は圧力を施すことを意味する。

自立形態にある間に、結合剤物質をその場で硬化させる（本明細書では「硬化（curing）」は硬化した物質の比較的の不溶解性及び不融解性を結果する架橋又は連鎖伸長反応のような構成成分の化学反応を記載するのに使用する）。一般に硬化は、代表的には結合剤物質中の１種類又はそれ以上の成分を活性化し、その後化学反応が続く、電子線、紫外、核又は極超短波のような放射線をシーティングに施すことによつて開始させる。

このような硬化結合の使用によつて非常に改良された結果が得られる。本発明のシーティングは

を目で見て全くなくすることができるのに、硬化後ではその方法では引き離すことはできない。

セル状逆反射性シーティング製品でこのように改良された接着を行うことができることは先行技術では予言も教示もされていない。米国特許第3,190,178号明細書では、結合を形成させる結合剤物質に熱硬化性成分を含有させることができることを示唆しているけれども、この特許では物質の正しい選択及び加熱成形の後のその場での硬化によつて、結合と結合を加熱成形させるシートとの間の接着を改良することができることを認めていない。

特殊な機構に固執するものではないが、最初に熱及び圧力下で結合が形成される場合には、結合物質が多少被覆フィルム（又は立方体すみ種の基体シート）中に移動することが理論付けられる。結合のもつと遅い硬化では、移動物質は被覆フィルムの分子構造とより堅固に結合あるいはからみ合わされることになり、被覆フィルム及び基体シート物質を引き離すのにより大きな抵抗を得る。

熱及び圧力に現存する工業製品よりもはるかに大きな許容度のある看板のような基体に積層させて積層操作をより都合よく、且つ迅速に行い、しかも浪費を最小にすることができる。その上試験用地での戸外風化試験では、本発明のシーティングは劣化に対して現存するフィルム被覆露出レンズ製品よりも高い抵抗を示した。

本発明は又低分子量の硬化性成分が存在するために、最初の加熱成形をより容易に行い得ることが多いので、製造中により大きな許容度を可能にし、且つ耐久力のある溶接密閉をするのに加熱成形に完全にはたよる必要がない。

結果における改良の理由は十分には解明されていない。硬化した、すなわち架橋した物質は改良された内部強度特性を示すことができることが認められる。しかし本発明の結合は被覆フィルムに対する接着を改良した以上にもつと役に立つ。例えば本発明の若干の実施態様では、結合を硬化させる前に被覆フィルムを結合からそつくりそのまま引き離すことができ、又ある場合には結合物質

その上、電子線又は紫外放射線によつて誘発される硬化のような一定の硬化条件下、及びシーティングの一定の実施態様において、少量の化学反応が被覆フィルム（又は基体シート）と結合との間で起るかも知れない、例えば放射線が被覆フィルム（又は基体シート）の物質からの水素原子の損失をもたらし、そのためにその物質が結合の物質中の、不飽和のような、反応性サイトと反応するかも知れない。しかし解釈はどうか、被覆シートと基体シートとの間の改良された密着は細胞状逆反射性シーティングに顕著な進歩を与える。

第1図は本発明の露出レンズセル状逆反射性シーティングの一部の表面図であり、

第2図は本発明の露出レンズセル状逆反射性シーティングの製造過程における装填及びシート構成要素の拡大模式断面図であり、

第3図は本発明の完成した露出レンズセル状逆反射性シーティングの一部の横断面図であり、

第4図は本発明の別の完成した露出レンズセル状逆反射性シーティングの横断面図であり、又

第5図ないし第8図は本発明の立方体すみセル状反射性シーティングの横断面図である。

第1図及び第3図に示したように、本発明の代表的な露出レンズ逆反射性シーティング10は基体シート11、透明な被覆シート又はフィルム12、及び基体シート及び被覆フィルムを互いにはり付け、且つそれらの間に間隙を隔てて溶接密封されたセル、すなわち、くぼみ14にする狭い交差した結合13から成っている。

第2及び3図に示したように、基体シート11は代表的には結合剤物質の支持体層15、一部は支持体層に埋められ、且つ一部は支持体層より上に露出されている透明な微小球16の単一層、及び下にあつて微小球の埋められた表面と光学的に絡している鏡のような光線反射装置を包含している。図示した本発明のシーティングでは、鏡のような反射装置は、例えば蒸気析出によつて微小球の埋められた表面上にコーティングさせた金属のような、あるいは米国特許第3,700,305号明細書に開示されたような誘電性物質のような、

鏡のような反射性物質17から成る。第4図では被覆フィルムに結合を形成するときの補助になることのできる追加の結合剤物質18を包含する基体シート物質の一種類11'を示す。

第3図及び第4図に図示した基体シート物質11又は11'は、例えば米国特許第3,190,178号明細書に開示されたような当業界で公知の方法によつて製造することができる。次に被覆フィルム12及び基体シート11の組立品は、やはり同特許明細書に記載されたように、一對の熱せられた押し板の間に2枚のシートを差し込むことによつて圧搾させることができる。1枚の押し板は盛り上つた隆起の模様を有する打ち出し押し板(第2図に19で示す)である。打ち出し押し板上の隆起は基体シート物質11に対して押し付けて支持体層15を変形して第3図に示した構造にする。支持体層が圧搾された領域で微小球を一面に覆い、且つ被覆フィルム12に接触するように支持体層を十分に加熱し且つ圧搾する。打ち出し押し板上の隆起の模様は、例えば第1図に図示した狭い結

合の網状組織を形成する。所望によつては、支持体フィルム20(第4図参照)は打ち出し押し板を支持体層から分離する押し出し操作の前、あるいは操作中に支持体層に積層させることができる。その外、シーティングは第4図に点線で示した接合剤の層21及び剝離ライナー22を包含することができる。

第3図では微小球16と接触している被覆フィルム12を示すけれども、実際に被覆フィルム12は打ち押し操作後は引き続いて微小球と間隔を保つた関係にある。例えば空気の単分子層のような薄い、非常に小さい間隙は所望の光学的効果を得るのに必要な空気界面を与える。打ち出し操作に続いてシート物質には被覆フィルムに覆われ、且つ重合体基質の結合で周辺をすつかり囲まれた所望の密閉細胞ができる。

本発明の逆反射性シーティングを完成するためには、次に打ち出したシーティングを、結合剤物質15を硬化させて比較的不融解並びに不溶解性条件にするあらかじめ決定した水準の放射線に暴

露する。放射線の迅速作用形態、すなわち5分以下、好ましくは5秒以下の必要を適用は結合が未完成ではあるけれども、製品の処理を最小にするためにはもちろん経済のためにも非常に好ましい。電子線放射線は非常に顔料の多いコーティングさえ透過する能力、適用エネルギーの速さ及び有効利用、並びに制御の容易さのために特に好ましい。放射線の他の有用な形態は紫外光線、核放射線、極短波放射線、及び現在では熱放射線は好ましくない長時間の適用が必要であるけれども熱を包含する。

放射線で硬化を受ける結合剤物質は当業界では周知である。本発明に有用な物質は約25°と150°Cとの間の温度に加熱した場合に軟化して流動性状態になる室温固形物が代表的である。打ち出し押し板の圧力で結合剤物質は十分流動して被覆フィルムをぬらし、且つ加圧領域内で微小球を一面に覆うが、加圧されない領域内に著しくは流入しないで、記載の露出微小球のセル、すなわち、くぼみを残す。その上、いつたん熱及び圧力

を除けば結合剤物質は加熱成形された形状を保持する。

記載の結合剤物質は記載の放射線の存在で活性化される1種類又はそれ以上の成分を含有している(例えば水素原子の損失又は移動による遊離基の生成、あるいは開始剤分子の分解によつて)。次に活性化された分子は別の分子上の、二重結合のような、活性サイトと反応して重合体連鎖を始めるか、あるいは架橋を開始する。ある場合には結合剤物質は重合性マトリックス物質、及び主として放射線で活性化される成分である単量体から成る。重合性マトリックス物質は、例えば前期放射線反応性基の存在によつて、あるいは水素原子の損失によるような重合体分子の活性化のために反応に関与することもしないこともある。他の場合には結合剤物質は放射線によつて活性化される基を有し、且つ又、恐らくは、前期放射線反応性基を含有する重合性物質だけから成ることもあろう。

アクリル系基質成分は特に有用な結合剤物質で

ある(本明細書で使用する「アクリル系基質成分(acrylic-based ingredients)」とはアクリル酸又はメタクリル酸、あるいはアクリル酸又はメタクリル酸から得られる成分を意味する)。代表的な有用なアクリル系基質単量体はポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシメチルジアセトンアクリルアミド及び2-シアノエチルアクリレートであり、且つ代表的なアクリル系基質重合性物質はアクリレート又はメタクリレート重合体又は共重合体である。他の有用な結合剤物質はジアリルグリコールカーボネート及び飽和又は不飽和ポリエステル又はポリウレタン樹脂で示される。

紫外放射線の存在で硬化する組成物は代表的には反応性単量体及び重合性結合剤物質の外にベンゾインエーテル又はベンゾフェノン誘導体のような増感剤を包含する。熱又は極超短波放射線のどちらかの存在で硬化を開始させる触媒は過酸化ベンゾイルのような過酸化物及びアゾビスイソナチロニトリルのようなアゾ化合物を包含する。

特に有用な透明な被覆フィルムは戸外の風化条件下で透明性及び他の特性を非常に良く維持するポリメチルメタクリレートから成る。ポリカーボネートフィルムも又有用であり、且つ特に戸外耐久性が重要でない場合には、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレートのようなフィルムを使用することができる。被覆フィルムは他の厚さであつてもよいが、代表的には厚さは約1ないし5ミルの間である。上記したような熱可塑性被覆フィルムの外に、内部での反応及び結合の物質との反応の両方の反応を受ける被覆フィルムも使用することができる。

本発明の一つの驚異的な様態は、若干の結合剤物質がすべてのタイプの物質に対して改良された結合を提供しないという事実である。例えば、実施例で使用したアクリル系結合剤物質はそれらを保持しているポリエチレンテレフタレート担体シートに対して結合を形成しない。有用なフィルム及び結合剤物質は実施例1に記載するかみそり刃

試験で選定することができる。

微小球は一般に直径が200 μ より小さく、10ないし15 μ よりは大きく、約2.5と80 μ との間であるのが好ましい。微小球は屈折率1.91を有するのが好ましいけれども、微小球と鏡のような反射装置との間に透明な間隙コーティングを包含するシーティングのような他の構造のシーティングに対しては他の屈折率を有することができる。

第1ないし4図に示した逆反射シーティング中の結合剤物質の支持体層は一般に少なくとも使用する微小球の平均直径と同程度の厚さであるべきであり、且つ使用する微小球の直径の2ないし3倍近くでもよい。結合剤物質の支持体層からの移動は、このような操作での極わずかな工程、シーティング内の界面の最小化、及び結合の適切な狭い線への制御された成形のために、結合を形成するのに好ましい方法ではあるけれども、結合物質は又、例えば開放網目模様で予備形成された単独のシートとして支持体層とは別個にシーティング

の中に導入することもできる。次にこのように別個に導入した結合物質は硬化させる前に加熱成形して被覆フィルム及び基体シートと接触させる。この場合の加熱成形では予備成形構造の縁の部分だけが流動して、それが押し付けられる基体と密閉接触することが必要である。その上、結合構造は、基体シート又は被覆フィルムから物質を移動するよりもむしろ被覆シート及び基体シートを組立てる前に、立方体すみ構造を成形する時にこのような結合構造を成形するなどによつて形成させることができる。次に基体シート及び被覆シートの組立て中に、結合構造あるいはそれがかみ合う表面のどちらかを加熱成形することによつて、予備成形結合構造を加熱成形して被覆シート又は基体シートと密閉接触させる。

第5ないし8図では一般に前記の露出レンズ種と同様な方法で製造される本発明のシーティングの立方体すみ種を図示する。第5図は米国特許第3,140,340号明細書に開示された一般タイプの組合せ立方体すみ露出レンズ製品である。こ

36並びに結合35及び層38は両方共放射線硬化性であるのが好ましい。

のような製品は特に立方体すみ反射性シーティングの反射率が普通は急速に低下する大きな入射角（シーティングの前面に対して垂直な平面から測定して）で輝きのある逆反射性を有している。第5図に示した構造24では立方体すみシート25は基体シート26に対する「被覆フィルム」と考えることができる。第6図ではガラスでない微小球を包含し、中の被覆シート29は放射線硬化性組成物30及び支持体すなわち担体フィルム31から成る層28を示す。第7及び8図ではそれぞれ内部で立方角すみシーティング上に結合34及び35を予備形成させ、次に被覆シート36及び37と圧搾接触させる（結合は又被覆シート上に予備形成させることもでき、且つこのような予備形成結合も又本発明の微小球シーティングに使用することができる）逆反射性シーティング32及び33を示す。第7図の構造では少なくとも結合34は放射線硬化性物質から成り、又第8図の構造では少なくとも被覆シート37の層38は放射線硬化性物質から成り、結合34及びシート

実施例1

直径が約50ないし80 μ の間の範囲にわたるガラス微小球を標準方法によつて紙の上に保持されたポリエチレンの厚さ25 μ の層中に直径の約40%まで埋め、その後ウエブの微小球被覆側をアルミニウムで蒸気コーティングする。次に下記の成分

重量部

固形物37.6%の溶液を生じるようにキシレンに溶解したアクリル酸エチル45%及びメタクリル酸メチル55%を含有する共重合体	164.9
ポリエチレン グリコール(200)ジアクリレート	19.0
ルチル型二酸化チタン顔料	18.5
ステアリン酸	0.5

を混合して放射線硬化性組成物を製造する。この組成物をポリエチレンコーティングしたウエブ中の蒸気コーティングしたガラス微小球上一面にへら塗りし、その後炉中でウエブを加熱して組成

物から大部分の溶解を除去する。結果は第2図に示した厚さ約60μの支持体層15である。次に片面上に圧感接着剤層を有するポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体層に向け、ウェブ及びフィルムを1組の圧力ローラーを通過させて放射線硬化性支持体層にフィルムを積層させる。

次にポリエチレンで被覆された紙を取り除いて第2図に示した基体シート物質11を残す。この基体シート物質及び厚さ75μの2つの軸方向に配向されたポリメチルメタクリレートフィルムを第2図に示した方法で一括に、1板は平滑な表面であり、他の1枚は高さ0.75mm、幅0.25mmの隆起の模様を有する鋼鉄押し板である2板の押し板の間に差し込み、150℃に加熱する。この操作で、第1及び3図に示した結合の網目組織によつて被覆フィルムを基体シートに積層する。得られたシーティングを次に190KV電子線で照射して線量1.5 Mradを得る。

硬化した結合剤物質を使用して得られる改良さ

	重量部
固形物33.3%の、キシレン中に溶解した メタクリル酸メチル52.5%、アクリル 酸エチル43%及びアクリル酸イソオク チル4.5%を含有するテル重合体	150
ポリエチレン グリコール(200)ジア クリレート	33
ルチル型二酸化チタン顔料	42
ステアリン酸	0.45
から製造した放射線硬化性組成物を使用して実施 例1を繰り返した。打ち出し操作に続いて若干の シーティングを190KV電子線で線量1.5 Mrad まで照射した。照射したシーティング及び照射し なかつたシーティングの両方の1辺6cmの四角の 試料を熱収縮試験をするためにアルミニウムパ ネルにはり付けた。200°Fで30分後に未硬化 シーティングの被覆フィルムは収縮したが、照射 を受けたシーティングは収縮を示さなかつた。 200°F(93℃)で20時間後には未硬化シー ティングの被覆フィルムは著しく収縮してしまい、 且つ基体シーティングからほとんど完全に層割れ	

れた結合を説明するために下記の比較を行う。シリコーン処理した離型紙上に上記の放射線硬化性組成物をへら塗りし、次にコーティングを炉乾燥して厚さ0.6mmのフィルムを製造した。このフィルムから2切片を切つてライナーから取り出し平滑表面の押し板圧搾機を使用し220°F(105℃)で250ポンド/平方インチ(1.7×10^6 ニュートン/ m^2)の圧力で各をキャストポリメチルメタクリレートシートに積層させた。次に試料の1つを190KV電子線で線量1.5 Mradまで照射し、その後各試料のフィルムとポリメチルメタクリレートとの間の接着力を一枚刃のかみそり刃でそれらの分離を試みることによつてチェックした。未硬化フィルムは簡単に取り去ることができたが、照射したフィルムはしつかり結合されてポリメチルメタクリレートシートからきれいに分離することはできなかつた。

実施例2

下記の成分

した。照射されたシーティングは200°F(93℃)で20時間後に極わずかの収縮及び層割れを示した。

実施例3

下記の放射線硬化性物質すなわち組成物

	重量部
29.9%固形物溶液を生じるように酢酸- 2-エトキシエチルに溶解したアクリル 酸エチル45%及びメタクリル酸メチル 55%を含有する共重合体	200.7
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	21.0
ルチル型二酸化チタン顔料	18.7
ステアリン酸	0.3

を使用して実施例1を繰り返した。打ち出し操作に続いて、シーティングを190KV電子線で照射して線量1.5 Mradにし、堅く結合した被覆フィルムを生成した。

実施例4

下記の成分

重量部

重量部

固形物 43.9% の、キシレンに溶解したメ タクリル酸メチル 52.5%、アクリル酸 エチル 43% 及びアクリル酸イソオクチ ル 4.5% を含有するテル重合体	141.2
ポリエチレン グリコール (200) シア クリレート	19.0
ステアリン酸	0.5
ベンザイン エチル エーテル	2.0

から製造した放射線硬化性組成物を使用して実施例 1 を繰り返した。打ち出し操作に続いて、PPG ラジエーション・ポリマー・カンパニー・モデル QC 1202 N/A (PPG Radiation Polymer Company Model QC 1202 N/A) 紫外線加工装置の 200 W/インチ (80 W/cm) 中圧水銀ランプで 50 フィート/分 (15 m/分) での 2 回透過を使用して紫外線でシーティングを照射して、強く結合した被覆シートを有する反射性シーティングを得た。

実施例 5

下記の放射線硬化性組成物

下記の成分

重量部

メタクリル酸メチル 70% 及びアクリル酸 オクチル 30% を含有する共重合体	50.0
ポリエチレン グリコール (200) シア クリレート	35.0
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	15.0

から放射線硬化性組成物を製造した。わかるように、溶剤を含有していないこの組成物を、アルミニウムで蒸気コーティングされ、且つ紙担体上のポリエチレン フィルム中に一部分埋められたガラス微小球から成るウエブの上一面にあたためながらへら塗りした。圧感性接着剤の層を保持するポリエチレン テレフタレート フィルムを、得られた支持体層に積層させて、ポリエチレン フィルム用の紙担体を除去した。ウエブを温度約 -40 °C に保ちながらポリエチレン フィルムを除去した。得られた基体シートを配向させたポリメチル メタクリレート フィルムと一緒に、ゴム押し板と隆起のある加熱した鋼鉄押し板との間

直鎖飽和ポリエステル樹脂 (グッドイヤー ケミカルズ [Goodyear Chemicals] 販売のビテル [Vitel] PE 222)	160.0
シアリル グリコール カーボネート (PPG インダストリーズ [Industries] 販 売の「CR-39」)	40.0
メチル エチル ケトン	100.0
キシレン	40.0

を使用して実施例 1 を繰り返した。配向させた厚さ 75 μ のポリメチルメタクリレート トップ (top) フィルムを使用する 1 種類、及び厚さ 75 μ のポリカーボネート フィルム (ゼネラル・エレクトリック [General Electric] 販売の「レクサン [Lexan]」) を使用する他の種類、の 2 種類の逆反射性シーティングを製造した。これらの製品それぞれに 190 KV 電子線の線量 5 Mrad 及び 25 Mrad を施した。両方の場合共、強く結合した被覆フィルムを有する逆反射性シーティングを製造した。

実施例 6

で圧搾し、その後、得られたシーティングを 190 KV 電子線で線量 2.5 Mrad まで照射した。強く結合された被覆フィルムを有する申し分のない逆反射性シーティングを製造した。

実施例 7

下記の成分

重量部

固形物 43.9% の溶液を生じるようにキシ レン中に溶解したメタクリル酸メチル 52.5%、アクリル酸エチル 43% 及び アクリル酸イソオクチル 4.5% から成る テル重合体	136.7
ポリエチレン グリコール (200) シア クリレート	20.0
ルチル型二酸化チタン顔料	18.0
ステアリン酸	2.0
キシレン	40.0

から放射線硬化性組成物を製造した。被覆フィルムとして厚さ 75 μ のポリカーボネート (ゼネラル・エレクトリック販売の「レクサン」フィルム) を使用し、実施例 1 に記載した方法で逆反射性シ

ーティングを製造するのに、この組成物を使用した。打ち出したシーティングを190 KV 電子線で照射して線量1.5 Mrad にして、堅く結合された被覆フィルムを有する申し分のない逆反射性シーティングを製造した。

実施例 8

下記の成分

	重量部
固形物 3 2.4%の溶液を得るよう酢酸 - 2 - エトキシエチル / 2 - プロパノ ールに溶解したアクリル酸エチル 4 5 % 及びメタクリル酸メチル 5 5 % から 成る共重合体	100
ヒドロキシメチル シアセトン アクリ ルアミド	5

から放射線硬化性組成物を製造した。この組成物を使用し、170 KV 電子線を使用して線量2.5 Mrad を得る実施例1に記載の方法で、申し分のない逆反射性シーティングを製造した。

実施例 9

ヒドロキシメチル シアセトン アクリルアミ

積層させた。次にポリエチレン コーティングしてある担体ウェブを微小球から取り除き、その後、得られた基体シート物質を、1枚は平滑な表面をしたゴム押し板であり、他の1枚は加熱された打ち出し押し板である、2枚の押し板の間でポリメチルメタクリレート フィルムと一緒に圧搾した。得られた打ち出したシーティングを190 KV で線量3 Mrad の電子線照射をして改良された密閉強さ及び熱安定性を有する製品を得た。

実施例 11

実施例1に示した方法を使用して下記の成分

	重量部
固形物 4 3.9%の溶液を得るようキシ レンに溶解したメタクリル酸メチル 52.5 %、アクリル酸エチル 4 3 % 及びアク リル酸イソオクチル 4.5 % から成るテ ル重合体	136.7
ポリエチレン グリコール (200) ジ アクリレート	20
2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオ ニトリル)	4
アセトン	20

ドの代りにアクリル酸 - 2 - シアノエチル 5 部を使用したことを除いて、上記実施例8を繰り返した。

実施例 10

下記の成分

	重量部
固形物 2 9.9%の溶液を得るよう酢酸 2 - エトキシエチルに溶解したアクリル酸 エチル 4 5 % 及びメタクリル酸メチル 5 5 % から成る共重合体	200.7
ポリエチレン グリコール (200) ジア クリレート	21
ルチル型二酸化チタン顔料	18.7
ステアリン酸	0.3

から放射線硬化性組成物を製造した。上記の組成物を厚さ25 μ のポリエチレン テレフタレートフィルムに一面にへら塗りし、且つ炉乾燥し、その後これを微小球をポリエチレン コーティング中に一部埋め込み、且つアルミニウムで蒸気コーティングしてある、ポリエチレン コーティングした担体ウェブの微小球側に熱及び圧力の存在で

から逆反射性シーティングを製造した。2つの軸方向に配向させた厚さ75 μ のポリメチルメタクリレート フィルム及び厚さ75 μ のポリカーボネート フィルム (ゼネラル・エレクトリック販売の「レキサン」) を被覆フィルムとして使用した。打ち出したシーティングを65 °C で16時間加熱して熱硬化させた。どちらの未硬化シーティング構造も、被覆フィルムを基シートから引き離すのに約 7×10^5 ダイン/cm 幅 (4 ポンド/インチ幅) を必要とした。硬化操作後では基シートからどちらの被覆フィルムを離すのに 2.1×10^5 ダイン/cm 幅 (12 ポンド/インチ幅) の力では十分でなかつた。

実施例 12

下に記載した放射線硬化性組成物を使用し、且つ種々の異なつた放射線条件を使用したことを除いて、実施例1を繰り返した。異なつた放射線条件は異なつた電圧電子線及び異なつた放射線の方に基因して異なつた透過深さの効果を示す。異なつた条件は、放射線量はすべて1.5 Mrad を与え

たが、それぞれ150、160、170、180及び190KVのシーティングの後側（すなわちポリエチレンテレフタレート側）に向けた電子線、前に向けた190KV電子線、及び前後両方に向けた190KV電子線を使用した。放射の完結後にポリエチレンテレフタレートフィルムを各種のシーティングから取り除き、露出表面に圧感接着剤を積層させた。そこで7.6cm角の試験試料を接着剤の層でアルミニウムシートに密着させた。放射線を使用しないで製造したシーティングの対照試料及び米国特許第3,190,178号明細書に従って製造した工業的シーティングの試料をも製造した。次に試料を3時間93°C(200°F)で熱し、これで試料に収縮力を施して、結合が被覆フィルムを適切に保持する力を試験した。加熱後収縮を示さなかつた（すなわち緊張してしわにならなかつた）各試料の面積の部分を測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

試料番号	後方放射線	前方放射線	影響を受けない面積(%)
対照	なし	なし	16
A	1.5Mrad、150KV	なし	66
B	1.5Mrad、160KV	なし	73
C	1.5Mrad、170KV	なし	72
D	1.5Mrad、180KV	なし	85
E	1.5Mrad、190KV	なし	85
F	なし	1.5Mrad、190KV	77
G	1.5Mrad、190KV	1.5Mrad、190KV	88
米国特許第3,190,178号明細書に従って製造した工業的なシーティング			13

これらの試験では、ほとんどの目的に対して170KV以上の放射線を使用するべきであり、且つ前後を組み合わせた放射線の使用では180KV又はそれ以上の放射線が好ましいことを示している。
実施例 1.3

組 成	重量部
固形物 43.9%の溶解を得るようにキシレンに溶解したメタクリル酸メチル52.5%、アクリル酸エチル43%及びアクリル酸イソオクチル4.5%から成るテル重合体	153.8
ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート	14.0
ルチル型二酸化チタン顔料	18.0
ステアリン酸	0.5
キシレン	50.0

下記する放射線硬化性組成物を使用し、且つ「被覆フィルム」は一方の側に打ち出された深さ125μの一連の小型の立方体すみ逆反射性要素を有する可撓性の厚さ250μのアクリル系フィルムであることを除いて、実施例1を繰り返した。被覆フィルムの立方体すみ側を基体シートに結合させた。得られた製品は第5図に示した組合せ立方体すみ反射体及び玉になつたシーティング反射体であつた。ガンマ・サイエンティフィック・モデル2009オート・テレフオメーター(Gamma Scientific Model 2009 Auto-Telephometer)で測定した試料の逆反射率を第2表に示す。試料を種々の入射角（角度はシーティングの前面に垂直な平面から測定する）で照明し、且つ反射した光量を入射角から0.2°の角度で測定した。平面内で試料が

- (1) 入射角5°で最大反射率を与えるような状態にある、及び
- (2) 入射角5°で最小反射率を与えるような状態にある、

方向を試料にとらせた2条件下で試料を試験した。

組 成	重量部
固形物 43.9%を得るようにキシレンに溶解したメタクリル酸メチル52.5%、アクリル酸エチル43%及びアクリル酸イソオクチル4.5%から成るテル重合体	1407
ポリエチレン グリコール(200)ジアクリレート	200
ルチル型二酸化チタン顔料	179
ステアリン酸	4.0
キシレン	500

実施例 14

実施例 13 で使用した放射線硬化性組成物を厚さ25 μ のポリエチレン テレフタレート フィルムにコーティングし、且つ得られたウエブを炉の中で加熱してほとんどの溶剤を除去した。次にウエブを実施例 13 に記載の可撓性立方体すみフィルムに加熱密閉させて、ガラス微小球を有していないことを除いて同様な製品を得た。この構造物を190 KV 電子線及び線量1.5 Mrad を使用して後から硬化させた。次にポリエチレン テレ

フタレート担体フィルムを除去し、且つシーティングの後に接着性、且つ保護性ライナーを積層させた。反射率測定値を第2表に示す。

第 2 表

異なる入射角における反射率(しよく/フット・キヤンドル/平方フット)

試料番号	入 射 角							最大反射率	最小反射率
	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°		
14	617	573	518	423	302	301	254	88	393
13	1005	980	895	764	375	319	272	181	860
14	537	528	490	408	150	41	9	2	0
13	854	920	1003	988	570	179	129	119	100

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の露出レンズセル状逆反射性シーティングの一部の表面図であり、

第2図は本発明の露出レンズセル状逆反射性シーティングの製造過程中的装置及びシート構成要素の拡大模式断面図であり、

第3図は本発明の露出レンズセル状逆反射性シーティングの完成品の一部の横断面図であり、

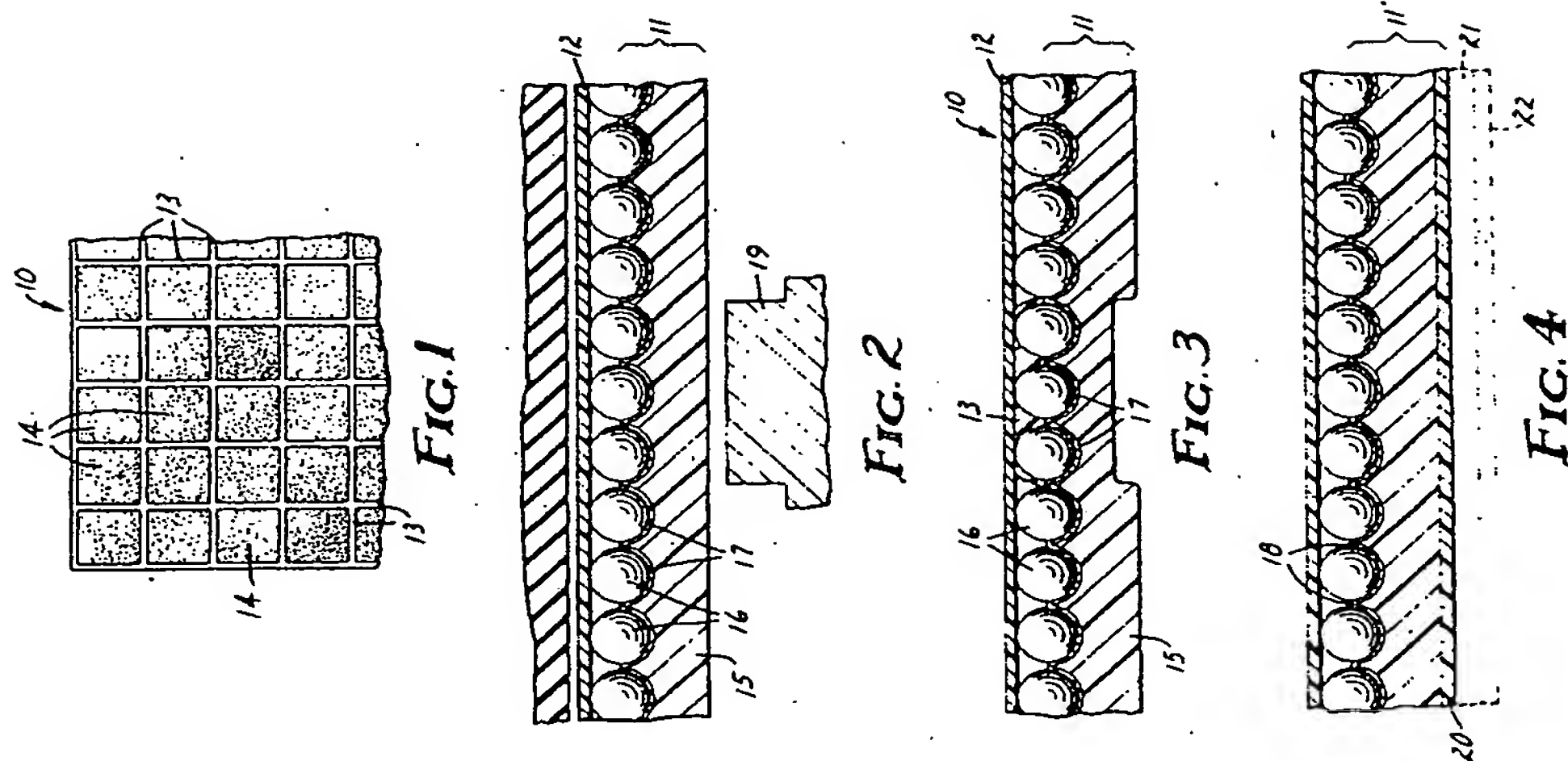
第4図は本発明の別の露出レンズセル状逆反射性シーティングの完成品の横断面図であり、

第5図ないし第8図は本発明の立方体すみセル状反射性シーティングの横断面図であり、

10は露出レンズ逆反射性シーティング、11は基体シート、11'は基体シートの一種類、12は透明な被覆シート又はフィルム、13は狭い交差結合、14は溶接密閉されたセル、15は支持体層、16は透明微小球、17は鏡のような反射性物質、18は追加の結合体物質、19は打ち出し押し板、20は支持体フィルム、21は接着剤層、22は剝離ライナー、24は構造、25は立方体

すみ、26は基体シート、28はシーディング、
29は被覆シート、30は放射線硬化性組成物、
31は支持体フィルム、32、33は逆反射性シ
ーディング、34、35は結合、36、37は被覆
シート、38は被覆シートの層、
である。

代理人 浅 村 皓
外 3 名



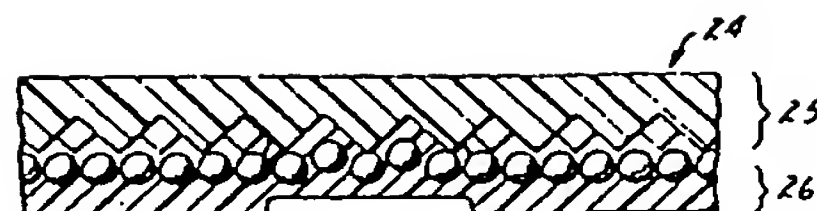


FIG. 5

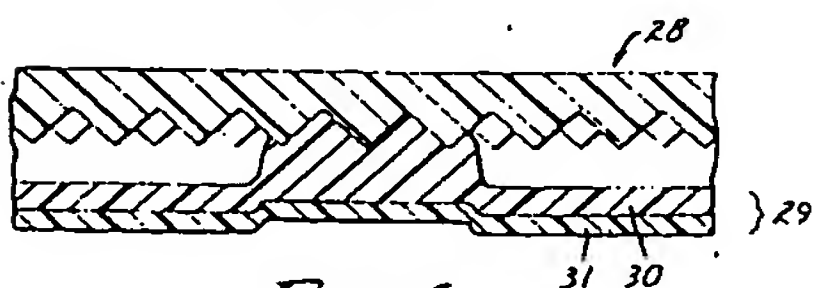


FIG. 6

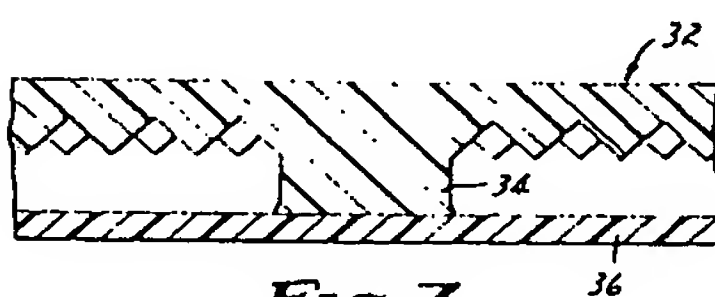


FIG. 7

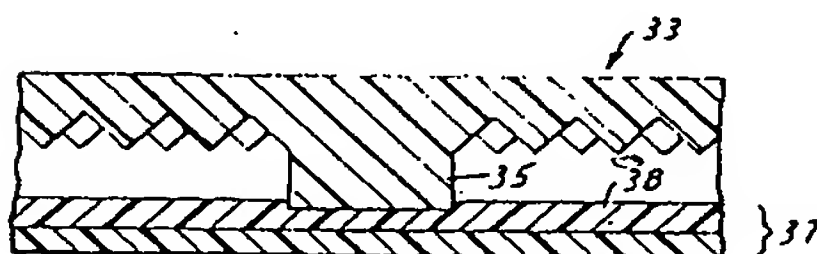


FIG. 8

手続補正書 (自発)

昭和52年 4月19日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第 16008 号

2. 発明の名称

改良されたセル状逆反射性
シーティング

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

住 所

氏 名
(名 称)

ミネソタ、マイニング、アンド、
マニユファクチュアリング、コンパニー

4. 代 理 人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

8. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄
別紙のとおり (52. 4. 1)

- (1) 明細書第10頁第10行~第11行、第13頁第16行「細房状」を「セル状」に訂正する。2字
- (2) 同第13頁第10行「打ち押し」を「打ち出し」に訂正する。
- (3) 同第20頁第11行「立方角」を「立方体」に訂正する。
- (4) 同第25頁第12行「板」を「枚」に訂正する。
- (5) 同第34頁第8行「基シート」を「基体シート」に訂正する。
- (6) 同第35頁第16行「緊張して」のあとに「いて」を加入する。